

## 104. Die Reaktion von 1-Halogeno-1-Lithiocyclopropanen mit $\text{CuCl}_2$ : Konkurrenz zwischen 'Carben-Dimerisierung' und oxidativer Kupplung<sup>1)</sup>

von Markus Borer<sup>2)</sup>, Thomas Loosli<sup>3)</sup>, Andrea Minger<sup>4)</sup> und Markus Neuenschwander\*

Institut für Organische Chemie, Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

und Peter Engel

Laboratorium für chemische und mineralogische Kristallographie, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(11.V.95)

---

### The Reaction of 1-Halogeno-1-lithiocyclopropanes with $\text{CuCl}_2$ : Competition between 'Carbene Dimerization' and Oxidative Coupling

The 1-chloro-1-lithiocyclopropanes **2a-d** react at low temperature with  $\text{CuCl}_2$  to give diastereoisomeric mixtures of oxidative-coupling products **5a-d** and of 'carbene dimers' **6a-d**. The relative amount of **5a-d** increases with  $\text{CuCl}_2$  concentration and reaction time. Diastereoselectivity of the reaction seems to be low, and separation as well as spectroscopic structure assignment of single diastereoisomers are difficult. The conformational behavior of 1,1'-dichloro-1,1'-bi(cyclopropyls) **5c** and **5d** is discussed. Contrary to **2a-d**, 1-bromo-1-lithiocyclopropanes normally react with  $\text{CuCl}_2$  to give 'carbene dimers' **6** and no coupling products **5**. So far the only exception is 1-bromo-1-lithio-2-phenylcyclopropane **2e** which in the presence of  $\text{CuCl}_2$  gives some percents of coupling products **5e** besides carbene dimers **6b** as main products. An X-ray structure analysis of the predominant diastereoisomer **5e** was performed.

---

**1. Einleitung.** – Obwohl Cyclopropyl-Carbenoide **2** [5] bei  $-100^\circ$  und mit hohen Ausbeuten aus 1,1-Dihalogeno-cyclopropanen **1** hergestellt [6] (*Schema 1*) und mit Elektrophilen umgesetzt werden können [7–9], ist ihr synthetisches Potential bisher bei weitem nicht ausgeschöpft worden. Cyclopropyl-Carbenoide **2** zeigen nämlich unterhalb von  $-80^\circ$  wohl nucleophile Eigenschaften. Bereits oberhalb von *ca.*  $-80^\circ$  tritt jedoch  $\alpha$ -Elimination **2**  $\rightarrow$  **3** ein, wobei letztlich Carbene **4** entstehen. Sowohl **3** wie **4** zeichnen sich durch elektrophile Eigenschaften aus, gehen C,H-Insertionen ein und können sich zu Allenen umlagern [5], wobei diese Dreiringöffnung beim Erwärmen von Lösungen monocyclischer Carbenoide oft dominiert [10]. Dieses vielseitige reaktive Verhalten der Spezies **2-4**, die beim Aufwärmen der Reaktionslösungen durchlaufen werden, führt häufig zu komplexen Produktgemischen und beeinträchtigt eine einfache synthetisch-präparative Anwendbarkeit der Cyclopropyl-Carbenoide **2**.

Cyclopropyl-Carbenoide **2** sollten sich in Gegenwart von geeigneten Oxidationsmitteln zu 1,1'-Dihalogeno-1,1'-bi(cyclopropylen) **5** kuppeln lassen<sup>5)</sup>, welche uns als synthe-

<sup>1)</sup> 15. Mitt. über Kupplungsreaktionen, 14. Mitt. [1].

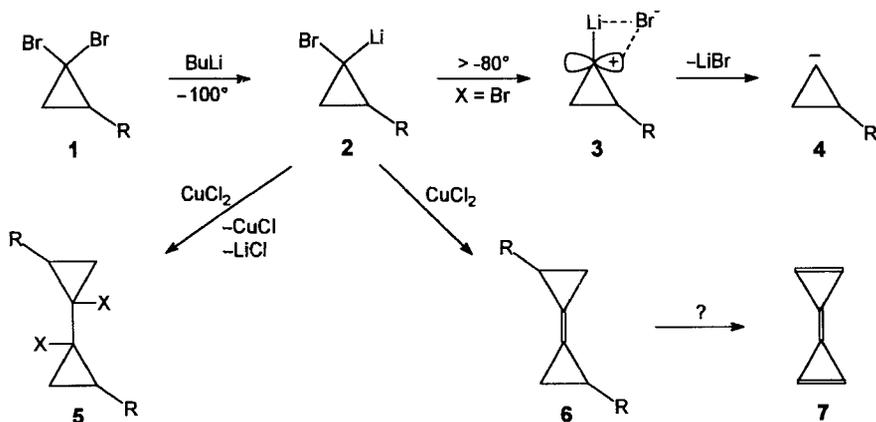
<sup>2)</sup> Teil der Diplomarbeit [2].

<sup>3)</sup> Teil der Dissertation [3].

<sup>4)</sup> Teil der Diplomarbeit [4].

<sup>5)</sup> Wir zeigten früher, dass sich 'Hückel-Anionen' wie Cyclopentadienid mit  $\text{CuCl}_2$  nahezu quantitativ zu Bi(cyclopentadienyl) (= Dihydropentafulvalen) kuppeln lassen [11].

Schema 1



tische Vorstufen von Bi(cyclopropylidenen) ((Cyclopropyliden)cyclopropane) 6 interessierten (Schema 1). Verbindungen des Typs 6 mit potentiellen Abgangsgruppen R kommen ihrerseits als Edukte zur Synthese von Triafulvalen ((Cycloprop-2-en-1-yliden)cyclopropan; 7) in Frage. In diesem Zusammenhang setzten wir kürzlich eine Reihe von 1,1-Dibromocyclopropanen (1,  $\text{X} = \text{Br}$ ) bei  $-95^\circ$  mit BuLi (1  $\rightarrow$  2) und  $\text{CuCl}_2$  um, wobei in einfacher Eintopfreaktion direkt Diastereoisomerengemische der Bi(cyclopropylidene) 6 entstanden [1].

Die präparativen Ausbeuten dieser 'Carben-Dimere' 6 waren extrem von den Reaktionsbedingungen abhängig. Vergleichsweise hohe Ausbeuten (Mittelwert um 60%) erzielte man bei hohen Eduktkonzentrationen, mit katalytischen Mengen an  $\text{CuCl}_2$  und in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel. Auch andere Übergangsmetallsalze wie  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  und  $\text{CuBr}$  waren katalytisch aktiv, jedoch ergaben sich meist schlechtere Ausbeuten an 6. Obwohl häufig recht komplexe Produktgemische anfielen, liessen sich die Diastereoisomerengemische 6 leicht isolieren, wobei allerdings eine Trennung der einzelnen Diastereoisomere von 6 schwierig war. Es existieren Hinweise darauf, dass diese formale 'Carben-Dimerisierung' 2  $\rightarrow$  6 nicht über freie Cyclopropyl-Carbene 4 verläuft: Einmal fand die  $\text{Cu}^{\text{II}}$  katalysierte Umsetzung 2  $\rightarrow$  6 im Temperaturbereich von  $-120$  bis  $-90^\circ$  statt, wo die meisten 1-Bromo-1-lithiocyclopropane 2 ( $\text{X} = \text{Br}$ ) stabil sind. Ferner wurden – von Ausnahmen abgesehen<sup>6)</sup> – bei Abwesenheit von  $\text{CuCl}_2$  keine Bi(cyclopropylidene) 6 gebildet [4]. Zudem zeigten GC/MS-Untersuchungen der Rohprodukte, dass Folgeprodukte von Cyclopropyl-Carbenen 4 nur in relativ geringem Ausmass vertreten waren<sup>7)</sup>.

Die bei  $-95^\circ$  verlaufende Umsetzung von 2 zu 6 wurde durch *katalytische Mengen*  $\text{CuCl}_2$  ausgelöst, wobei überraschenderweise die ursprünglich erwartete oxidative Kupp-

<sup>6)</sup> In Einzelfällen bildeten sich beim Erwärmen der  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösungen von bicyclischen 1-Halogeno-1-lithiocyclopropanen (2) Bi(cyclopropylidene) 6 [12–15]; offenbar wurde die sonst bevorzugte Umlagerung der beim Erwärmen gebildeten Carbene 4 zu Allenen aus Gründen der Ringspannung unterdrückt.

<sup>7)</sup> Da die Reaktionsansätze vor dem Aufarbeiten auf Raumtemperatur erwärmt wurden, liessen sich die Folgeprodukte der Carbene 4, z. B. Insertionsprodukte mit THF, nicht völlig vermeiden. Wurde die Reaktion dagegen vor dem Aufwärmen durch Zusatz von HOAc abgebrochen, so liessen sich keine Insertionsprodukte beobachten.

lung zu **5** fast völlig unterdrückt wurde, und zwar sogar dann, wenn die Umsetzung in Gegenwart von 2 mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  (bez. **2**) durchgeführt wurde. Von 13 untersuchten Reaktionen **2**  $\rightarrow$  **6** [1] liess sich das Kupplungsprodukt **5** bisher nur in einem Falle ( $\text{R} = \text{Ph}$ ) und unter besonderen Bedingungen (lange Reaktionszeiten) als Nebenprodukt im Prozentbereich nachweisen.

Bis heute ist die Struktur der katalytisch aktiven Spezies unbekannt<sup>8)</sup>. Wir vermuten jedoch, dass im Hinblick auf eine erfolgreiche 'Carben-Dimerisierung' zwei 1-Bromo-1-lithiocyclopropane durch das  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Salz komplexiert werden müssen. Zur Komplexbildung könnten die leicht polarisierbaren Br-Atome der Cyclopropyl-Carbenoide dienen. Wenn dem so wäre, so sollte das Halogen-Atom des Cyclopropyl-Carbenoids das Komplexbildungsverhalten beeinflussen. Beim Übergang vom vergleichsweise 'weichen' Br-Atom zum 'härteren' Cl-Atom sollte die Komplexbildungstendenz abnehmen, und es wäre denkbar, dass in diesem Falle die Bedeutung der oxidativen Kupplung **2**  $\rightarrow$  **5** im Vergleich zur 'Carben-Dimerisierung' **2**  $\rightarrow$  **6** zunehmen würde. Wir berichten im folgenden über Versuche zur Umsetzung ausgewählter 1-Chloro-1-lithiocyclopropane mit  $\text{CuCl}_2$  und zeigen, dass diese Annahme zutrifft.

**2. Kupplungsversuche mit 1-Chloro-1-lithiocyclopropanen.** – 2.1. *Vorbemerkungen.* Bereits Köbrich und Goyert [16] zeigen, dass der Cl/Li-Austausch von 1,1-Dichlorocyclopropanen meist sehr langsam verläuft. Es ist deshalb günstiger, den Hal/Li-Austausch an 1-Bromo-1-chlorocyclopropanen **1** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) vorzunehmen. Dabei wird das Br-Atom bei tiefer Temperatur innerhalb von 1–2 h selektiv ausgetauscht. Methylierungsversuche zeigen jedoch, dass 1-Chloro-1-lithiocyclopropane **2** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) bei  $-95^\circ$  bereits merklich instabil sind, während 1-Bromo-1-lithiocyclopropane bei derselben Temperatur meist über Stunden stabil sind. Bei Umsetzungen von **2** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) liegt demnach eine Temperatur von  $-95^\circ$  bereits an der oberen Grenze, und es ist zweckmässiger, die Reaktionen bei ca.  $-110^\circ$  durchzuführen.

2.2. *Versuche mit 1-Bromo-1-chloro-2-(phenylthio)- und 1-Bromo-1-chloro-2-phenylcyclopropan (1a bzw. 1b)<sup>9)</sup>.* Wir zeigten früher [18], dass bei der  $\text{CuCl}_2$ -katalysierten Umsetzung von 1,1-Dibromo-2-(phenylthio)cyclopropan ein Gemisch von vier diastereoisomeren Bi(cyclopropylidenen) **6a** entstand, deren Ausbeute sich auf ca. 45% steigern liess; dabei wurden keine Kupplungsprodukte des Typs **5** beobachtet<sup>10)</sup>.

Setzt man dagegen 5,7 mmol *cis/trans*-**1a** in 50 ml THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  4:1 bei  $-110^\circ$  mit je 1 mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  und BuLi um und lässt vor dem Aufwärmen 1,5 h bei  $-110^\circ$  reagieren, so treten im GC des recht komplexen Produktgemisches (Fig. 1) neben der typischen Enveloppe der vier diastereoisomeren Bi(cyclopropylidene) **6a**<sup>11)</sup> sechs neue Pike mit längeren Retentionszeiten (37,5–42 min) auf, bei denen es sich laut GC/MS-Untersuchungen um das Diastereoisomere Gemisch der Produkte **5a** der oxidativen Kupplung handelt (Schema 2). Die Gesamtausbeute der Kupplungsprodukte beträgt laut GC ca. 17%, während die Ausbeute der 'Carben-Dimerisierung' auf ca. 11,5% gesunken ist.

<sup>8)</sup> Ein plausibler (jedoch vorerst spekulativer) Mechanismus wurde in [1] diskutiert.

<sup>9)</sup> Es wird ein *cis/trans*-Gemisch eingesetzt: Obwohl der Hal/Li-Austausch unter Retention abläuft, können die Carbenoide **2** in Gegenwart von Edukt **1** [17] und vermutlich auch von BuBr selbst bei tiefer Temperatur äquilibrieren.

<sup>10)</sup> GC des Rohprodukts sowie <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **5a** und **6a** vgl. [18].

<sup>11)</sup> Enveloppenbildung vermutlich wegen teilweiser Zersetzung von **6a**.

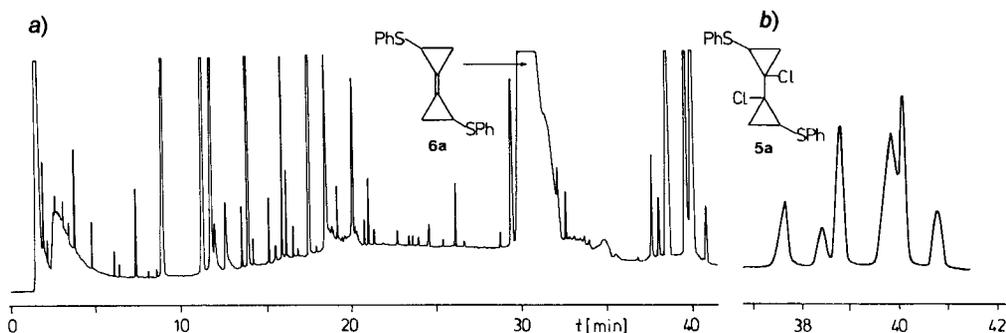
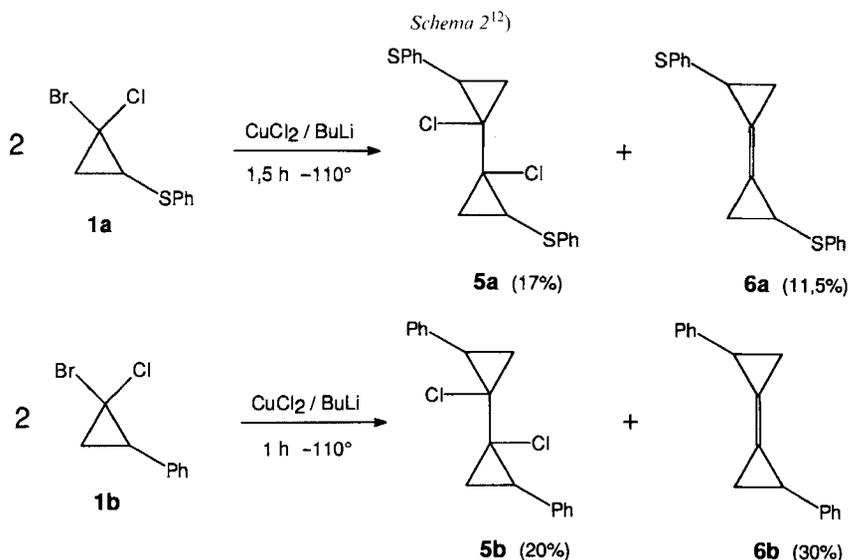


Fig. 1. a) Typisches GC eines Kupplungsprodukts der Carbenoide *cis*-/*trans*-**2a** mit  $\text{CuCl}_2$  bei  $-110^\circ$  (Kapillarsäule SE-54, Länge 20 m, Anfangstemp.  $100^\circ$ , Endtemp.  $250^\circ$ , Steigungsrate  $5^\circ/\text{min}$ ). b) Dehnung der Pike von **5a**



Eines der Diastereoisomere von **5a** lässt sich durch 'flash'-Chromatographie und fraktionierte Kristallisation mit einer Ausbeute von *ca.* 5,5% isolieren. Die Struktur dieses Hauptisomers folgt aus den analytischen und spektroskopischen Daten; eine vollständige Bestimmung seiner Konfiguration ist ohne Röntgen-Strukturanalyse unmöglich<sup>13)</sup>.

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der reinen Hauptisomere von **5a** und **6a** zeigen im Alkylbereich interessante Unterschiede. So enthält das Spektrum des Hauptisomers von **5a** ein sauberes *AMX*-Spektrum mit Schwerpunkten bei 2,73 (*X*), 1,52 (*M*) und 1,29 ppm (*A*) mit Kopplungskonstanten  $J(A,X) = 7,3$ ,  $J(M,X) = 10,3$  und  $J(A,B) = 7,4$

<sup>12)</sup> Falls nichts anderes vermerkt wird, werden alle möglichen Diastereoisomere **5** und **6** gebildet.

<sup>13)</sup> Da ohnehin alle Diastereoisomere **5a** gebildet werden, steht der Aussagewert einer Röntgen-Strukturanalyse in keinem Verhältnis zum Aufwand. Zur Röntgen-Strukturanalyse eines diastereoisomeren 1,1'-Dibromo-2,2'-diphenyl-1,1'-bi(cyclopropyls) vgl. unten.

H<sub>z</sub>. Dabei kann das Signal bei 2,73 ppm H–C(2) zugeordnet werden und die relative Anordnung der beiden H-Atome an C(3) folgt aus den Kopplungskonstanten. Demgegenüber zeigen die Signale der Dreiringprotonen des Hauptisomers von **6a** ein *AA'MM'XX'*-Spektrum höherer Ordnung, welches durch Homoalkylkopplungen über die zentrale (C=C)-Bindung erzeugt wird.

In analoger Weise entstehen bei der Umsetzung von **1b** mit je 1 mol-equiv. CuCl<sub>2</sub> und BuLi bei –110° zusätzlich zu den bekannten [1] Bi(cyclopropylidenen) **6b** (30% Ausbeute) alle sechs 1,1'-Dichloro-2,2'-diphenyl-1,1'-bi(cyclopropyle) **5b** im Verhältnis von 38:23:21:9:6:3 und mit einer Gesamtausbeute von 20%. Akzeptable Ausbeuten an Kupplungsprodukten **5b** werden nur dann erhalten, wenn nach der Zugabe von CuCl<sub>2</sub> mindestens 1 h bei tiefer Temperatur gerührt wird: Lässt man das Gemisch direkt nach der CuCl<sub>2</sub>-Zugabe erwärmen, so bildet sich das Gemisch **5b** laut GC nur zu ca. 2%, während nun der Anteil an Bi(cyclopropylidenen) **6b** 63% beträgt<sup>14</sup>). Während eine präparative Trennung aller Stereoisomeren **5b** unmöglich ist, lässt sich das Hauptisomer **5b** durch Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 1:1 isolieren. (<sup>1</sup>H-NMR: sauberes *AMX*-System; s. *Exper. Teil*.)

Zusammenfassend zeigen die Umsetzungen von **2a** und **2b** mit CuCl<sub>2</sub>, dass ausgehend von 1-Chloro-1-lithio-cyclopropanen **2** unter geeigneten Bedingungen (äquimolare Mengen an CuCl<sub>2</sub>, lange Reaktionszeiten) die oxidative Kupplung **2** → **5** begünstigt und die 'Carben-Dimerisierung' **2** → **6** zurückgedrängt werden kann. Offensichtlich ist die Diastereoselektivität der oxidativen Kupplung klein. Eine Trennung der Isomerengemische **5** ist schwierig, und die Festlegung der Konfiguration einzelner getrennter Isomere rein aufgrund spektroskopischer Kriterien kaum möglich.

2.3. *Versuche mit 1-Bromo-1-chloro-2,2-diphenylcyclopropan (1c)*. Ausgehend von 1,1-Dihalo-2,2-diphenylcyclopropanen des Typs **1c** sollte sich die Komplexität der Produktgemische vereinfachen lassen, indem mit je zwei diastereoisomeren Kupplungsprodukten **5c** und 'Carben-Dimeren' **6c** zu rechnen ist. Zudem zeigen Vorversuche, dass der Br/Li-Austausch **1c** → **2c** schnell verläuft<sup>15</sup>) und das Carbenoid **2c** so stabil ist, dass es bei –95° umgesetzt werden kann. Tatsächlich erhält man bei der Umsetzung von **1c** mit BuLi und CuCl<sub>2</sub> bei –95° das Isomerengemisch der Kupplungsprodukte *meso/rac*-**5c** mit einer Gesamtausbeute von 71%, während der Anteil an diastereoisomeren Bi(cyclopropylidenen) **6c** laut GC auf unter 10% zurückgeht (*Schema 3*). Dieses Ergebnis ist umso bemerkenswerter, als bei der Umsetzung von 1,1-Dibromo-2,2-diphenylcyclopropan mit 0,2 mol-equiv. CuCl<sub>2</sub>, sonst aber unter analogen Bedingungen, die 'Carben-Dimere' **6c** mit 60% Ausbeute isoliert und keine Kupplungsprodukte beobachtet werden. Die Umsetzung **1c** → **5c** ist bisher der einzige Fall, in dem sich die Kupplungsprodukte mit hohen Ausbeuten isolieren lassen. Die beiden Diastereoisomere *meso*- und *rac*-**5c** lassen sich chromatographisch schlecht trennen. Erst nach zahlreichen Versuchen gelang die Trennung durch Kristallisation aus Et<sub>2</sub>O/Pentan 1:2: *meso*-**5c** kristallisiert leichter und hat den höheren Schmp. als *rac*-**5c**. Obwohl sich die beiden Diastereoisomeren NMR-

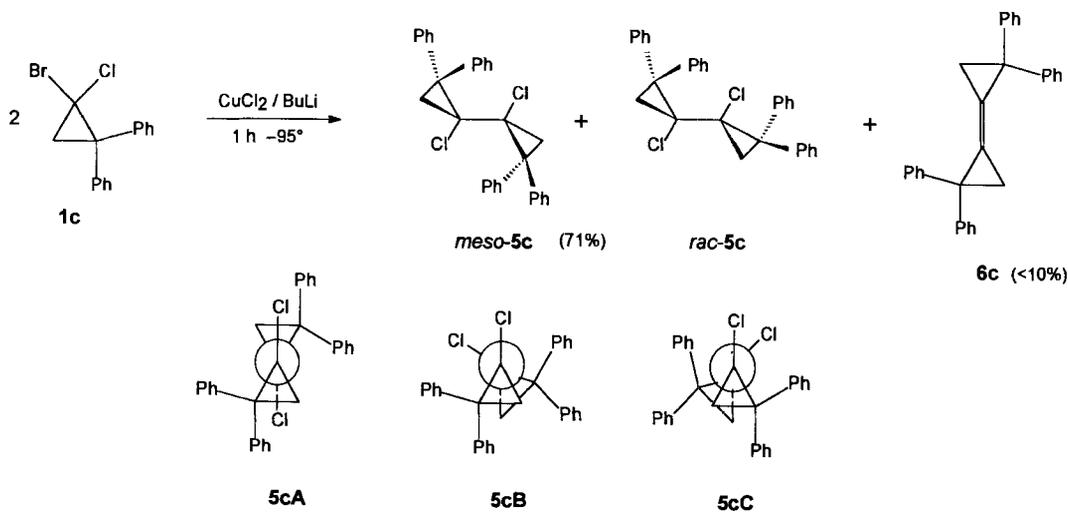
<sup>14</sup>) Dieser präparative Befund könnte von mechanistischem Interesse sein. Er weist darauf hin, dass die Bildungsgeschwindigkeit der Bi(cyclopropylidene) **6b** deutlich grösser ist als die der Kupplungsprodukte **5b**. Falls **5b** bei Langzeitreaktionen wirklich auf Kosten von **6b** entsteht, müsste ein (weit rechts liegendes) Gleichgewicht  $2 \mathbf{2b} \rightleftharpoons \mathbf{6b} + 2 \text{LiCl}$  diskutiert werden.

<sup>15</sup>) Es kann sogar 1,1-Dichloro-2,2-diphenylcyclopropan eingesetzt werden, da auch der Cl/Li-Austausch ungewöhnlich schnell verläuft: Bei der Umsetzung mit BuLi und CuCl<sub>2</sub> bei –95° entstehen die Kupplungsprodukte **5c** mit einer Ausbeute von 55% [3].

spektroskopisch recht markant unterscheiden, ist eine sichere Festlegung der Konfiguration recht schwierig, da über die bestimmenden Konformationen von *meso*- und *rac*-**5c** zunächst nichts bekannt ist.

Die NMR-Befunde (vgl. unten) lassen sich aber zur Zuordnung ausnützen, wenn man annimmt, dass *meso*-**5c** in der Konformation **5cA** mit annähernd antiperiplanaren Cl-Atomen (und grösstmöglicher Entfernung der sterisch anspruchsvollen Ph-Ringe) vorliegt, während für das Enantiomerenpaar *rac*-**5c** die spiegelbildlichen Anordnungen **5cB** und **5cC** wichtig sind: Die Cyclopropan-H-Atome dieser beiden Konformationen geraten nämlich in den abschirmenden Bereich der Ph-Ringe des zweiten Dreirings und sollten eine Hochfeld-Verschiebung erfahren. Andererseits ist insbesondere für das die Ph-Ringe tragende C(2) der Dreiringe eine *sterische* Hochfeld-Verschiebung zu erwarten, welche durch die räumlich benachbarte CH<sub>2</sub>-Gruppe des zweiten Dreirings (vgl. **5cB** und **5cC**) bewirkt wird. Diese Voraussagen werden durch die NMR-Daten der beiden Diastereoisomeren bestätigt.

Das *rac*-**5c** weist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein AB-Spektrum der Cyclopropan-H-Atome bei 1,48 und 1,30 ppm und  $J(A,B) = 7,5$  Hz auf, während die Dreiring-C-Atome im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum bei 56,8 (*s*), 44,1 (*s*) und 28,4 (*t*) ppm absorbieren. Andererseits erfahren beim *meso*-**5c** die <sup>1</sup>H-NMR-Signale des AB-Systems ( $J(A,B) = 7,0$  Hz) eine mittlere Hochfrequenz-Verschiebung um ca. 0,4 ppm auf 1,85 und 1,70 ppm. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erfahren auch die quartären Dreiring-C-Atome eine mittlere Hochfrequenz-Verschiebung um ca. 3 ppm auf 59,5 und 47,2 ppm, während sich die Frequenz des Signals der CH<sub>2</sub>-Gruppe (28,7 ppm) nur wenig verändert.

Schema 3<sup>12)</sup>

Kraftfeldrechnungen [19]<sup>16)</sup> ergeben für die energetisch günstigste Konformation von *meso*-**5c** einen Diederwinkel Cl–C(1)–C(1')–Cl von 182,8° und damit eine sehr gute Übereinstimmung mit **5cA** (vgl. Fig. 2a, links), und die H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen sind vom nächsten Ph-Ring des andern Dreirings mit 4,05 und 4,62 Å relativ weit entfernt.

<sup>16)</sup> Programmpaket 'Hyperchem, Version 3,0', Autodesk Inc.; N.L. Allinger, Y.H. Yuh, 'Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 395' [19].

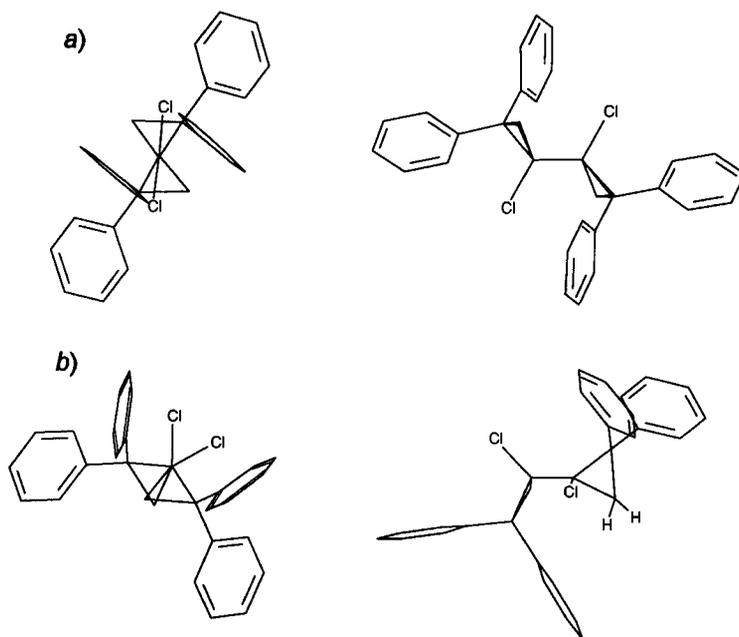
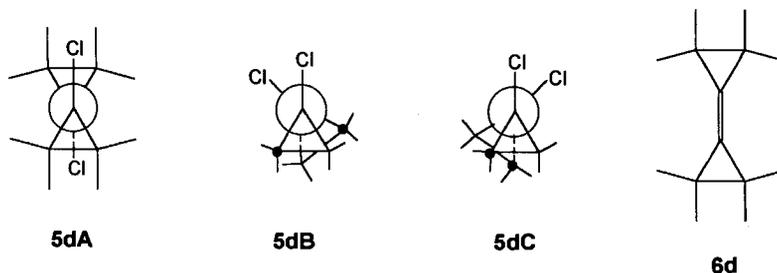


Fig. 2. Projektionen der energetisch günstigsten Konformationen von a) meso-5c und b) rac-5c. Links: Newman-Projektionen; rechts: Seitenansichten.

Andererseits ergibt sich für die energetisch günstigsten spiegelbildlichen Konformation von *rac*-5c<sup>16</sup> ein Diederwinkel Cl–C(1)–C(1')–Cl von 59,2°, welcher gegenüber 5cB und 5cC nur wenig aufgeweitet ist (vgl. Fig. 2b, links). Vor allem ist wichtig, dass die H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen recht genau oberhalb der Ringebene eines Ph-Rings des anderen Dreirings zu liegen kommen und davon nur 3,01 und 3,56 Å entfernt sind. Auch damit wird die NMR-Zuordnung (vgl. oben) bestätigt.

2.4. Versuche mit 1-Bromo-1-chloro-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (1d). Die einfachsten präparativen Verhältnisse sind ausgehend von 1-Bromo-1-chloro-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan (1d) zu erwarten, da nur je ein Kupplungsprodukt 5d bzw. 'Carben-Dimer' 6d zu erwarten ist. Tatsächlich führt die Reaktion von 1d mit BuLi und CuCl<sub>2</sub> bei –110° zu einem Gemisch von 1,1'-Dichloro-1,1'-bi(cyclopropyl) 5d und von Bi(cyclopropyliden) 6d. Die Zielverbindung 5d lässt sich durch Kugelrohrdestillation und Kristal-



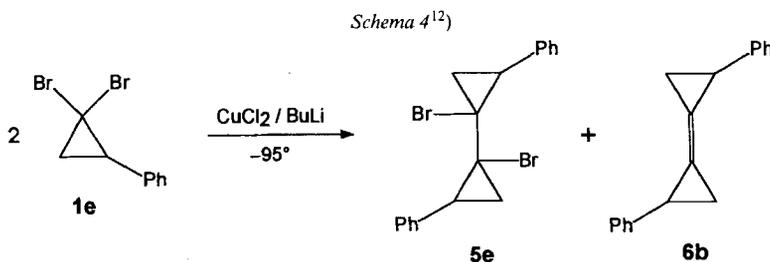
lisation mit 29% Ausbeute gewinnen. Die NMR-Befunde sprechen dafür, dass **5d** in einer *gauche*-Anordnung fixiert ist. Zusätzlich muss die Rotation um die zentrale (C–C)-Bindung blockiert sein; denn bei freier Rotation würden bei der Gleichgewichtseinstellung  $\mathbf{5dB} \rightleftharpoons \mathbf{5dC}$  aus den 'äusseren' Dreiring-C-Atomen von **5dB** (vgl. Markierung) 'innere' Dreiring-C-Atome von **5dC** entstehen.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5d** liegen im Bereich um 1,2 ppm 3 Me-Signale (2 Me-Gruppen sind zufällig äquivalent), während im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum neben dem Signal von C(1)/C(1') bei 73,6 ppm 2 Signale für C(2)/C(2')/C(3)/C(3') bei 33,5 und 28,8 ppm sowie 4 Me-Signale bei 24,0, 22,5, 21,2 und 19,4 ppm zu erkennen sind.

**2.5. Diskussion.** Bei der  $\text{CuCl}_2$ -induzierten Umsetzung von 1-Bromo-1-lithiocyclopropanen wurden Diastereoisomeregemische der Bi(cyclopropylidene) **6** gebildet und, von Ausnahmen abgesehen (vgl. unten), keine Produkte der oxidativen Kupplung beobachtet [1]. Setzt man andererseits die 1-Chloro-1-lithiocyclopropane **2a–d** mit 1 mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  um, so erhöht sich der Anteil an Kupplungsprodukten **5a–d** auf Kosten der 'Carben-Dimere' **6a–d**. Auch die oxidative Kupplung  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{5}$  verläuft mit geringer Diastereoselektivität, indem alle möglichen Diastereoisomere **5** gebildet werden. Eine Trennung einzelner Diastereoisomere ist schwierig, und eine spektroskopische Strukturaufklärung ohne Röntgen-Strukturanalyse problematisch.

Wenn man annimmt, dass in dem für die Reaktion  $\mathbf{2} \rightarrow \mathbf{6}$  wichtigen Übergangsmetall-Komplex das Cyclopropyl-Carbenoid **2** mit dem Halogen-Atom am  $\text{Cu}^{\text{II}}$  komplexiert wird<sup>8)</sup>, dann ist plausibel, dass sich beim Wechsel von 1-Bromo-1-lithiocyclopropanen zu 1-Chloro-1-lithiocyclopropanen das Komplexierungsverhalten verändert und die Produkte **5** der oxidativen Kupplung begünstigt werden (s. *Schema 1*). Zusätzlich ist die Beobachtung wichtig, dass bei der Umsetzung von 1-Chloro-1-lithio-2-phenylcyclopropan (**2b**) mit  $\text{CuCl}_2$  bei  $-110^\circ$  bei kurzen Reaktionszeiten das 'Carben-Dimer' **6b** (ca. 63%) gegenüber dem Kupplungsprodukt **5b** (ca. 2%) dominiert, während nach 1–1,5 h Rühren bei  $-110^\circ$  der Anteil von **5b** auf ca. 20% angestiegen und der Anteil von **6b** auf ca. 30% zurückgegangen ist. Dieses Ergebnis könnte sich mit einem Gleichgewicht  $\mathbf{2b} \rightleftharpoons \mathbf{6b} + 2 \text{LiCl}$  erklären lassen, welches sich in Gegenwart von  $\text{CuCl}_2$  selbst bei  $-110^\circ$  vergleichsweise schnell einstellt und weit auf der rechten Seite liegt. Bei langen Reaktionszeiten könnte dann die thermodynamisch günstige oxidative Kupplung  $\mathbf{2b} \rightarrow \mathbf{5b}$  zum Tragen kommen, das im Gleichgewicht vorhandene Carbenoid **2b** aufgebraucht werden und der Anteil des unter kinetischer Kontrolle gebildeten 'Carben-Dimers' **6b** reduziert werden, bis sich das Gleichgewicht  $\mathbf{5b} \rightleftharpoons \mathbf{6b}$  eingestellt hat.

**3. Kupplungsversuche mit 1-Bromo-1-lithio-2-phenylcyclopropan (2c).** – 3.1. *Präparative Ergebnisse.* Bei der Umsetzung von 1,1-Dibromocyclopropanen mit BuLi und  $\text{CuCl}_2$



fielen nur im Fall von 1,1-Dibromo-2-phenylcyclopropan (**1e**) neben den Bi(cyclopropylylenen) **6b** in kleinem Umfange auch Kupplungsprodukte **5e** an [1] (*Schema 4*). Ihr Anteil steigt wie erwartet mit Zunahme der  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration; denn zur Bildung des 'Carben-Dimers' **6b** sind katalytische Mengen an  $\text{CuCl}_2$  ausreichend, während zur oxidativen Kupplung **1e**  $\rightarrow$  **5e** äquimolare Mengen  $\text{CuCl}_2$  nötig sind (*Tab. 1*). Ferner nehmen die Ausbeuten an **5e** nach *Tab. 2* bei langen Reaktionszeiten zu, während die Ausbeuten der 'Carben-Dimere' **6b** offensichtlich ein Maximum durchlaufen. Dagegen spielt die Reihenfolge der Zugabe von BuLi und  $\text{CuCl}_2$ <sup>17)</sup> keine wesentliche Rolle. Somit zeigt **1e** ein sehr ähnliches Verhalten wie die 1-Bromo-1-chlorocyclopropane **1a–1d**.

Tab. 1. Einfluss der  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration auf die Produktausbeute bei der Umsetzung von **1e** (ca. 0,3M Lsg. in THF) mit BuLi und  $\text{CuCl}_2$  bei  $-95^\circ\text{a}$ )

$[\text{CuCl}_2]^{\text{b}}$	Methode <sup>c)</sup>	<b>5e</b> [%] <sup>d)</sup>	<b>6b</b> [%] <sup>d)</sup>
0		–	–
0,1	A	1	69
1	A	8	51

<sup>a)</sup> Vorschrift vgl. *Exper. Teil*. <sup>b)</sup> Zugesezte mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  bez. **1e**. <sup>c)</sup> A = 'kinetische Kontrolle'<sup>17)</sup>. <sup>d)</sup> GC-Ausbeuten (ohne Eichung). Die Produktausbeuten stellen deshalb Richtwerte dar und sind nicht überzubewerten.

Tab. 2. Einfluss der Reaktionszeit auf die Produktausbeute bei der Umsetzung von **1e** (ca. 0,3M Lsg. in THF) mit BuLi und  $\text{CuCl}_2$  bei  $-95^\circ\text{a}$ )<sup>b)</sup>

Reaktionszeit [min]	<b>5e</b> [%]	<b>6b</b> [%]	<b>1e</b> [%]
10	0,4	11	70
30	1,6	32	38
60	8	50	4
90	14	43	6

<sup>a)</sup> Vorschrift vgl. *Exper. Teil*. <sup>b)</sup> Zusatz von 1 mol-equiv.  $\text{CuCl}_2$  (bez. **1e**) unter 'kinetischer Kontrolle'<sup>17)</sup>.

Im GC eines bei der Umsetzung von **1e** mit  $\text{CuCl}_2$  und BuLi bei  $-95^\circ$  erhaltenen Produktgemisches<sup>18)</sup> erscheinen die vier Pike der diastereoisomeren Carben-Dimere **6b** bei Retentionszeiten von 24,6–29,4 min mit einem Intensitätsverhältnis von 16:22:36:26; die Struktur der Verbindungen wird durch GC/MS-Untersuchungen wahrscheinlich gemacht und durch weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen gesichert [1]. Andererseits finden sich die Pike der sechs diastereoisomeren Kupplungsprodukte **5e** bei deutlich längeren Retentionszeiten von 40,5–44,6 min. In Analogie zu den Kupplungsprodukten **5a–d** (vgl. oben) können wiederum alle Diastereoisomere nachgewiesen werden, doch zeigt das Verhältnis von ca. 4:65:6:13:6:6 an, dass ein Diastereoisomer von **5e** bevorzugt gebildet wird. Das Hauptisomer von **5e** lässt sich durch 'flash'-Chromatogra-

<sup>17)</sup> Bei 'kinetischer Kontrolle' (A) wird  $\text{CuCl}_2$  bei  $-95^\circ$  der THF-Lösung von **1e** zugesetzt und erst dann allmählich BuLi zugetropft; dabei wird das bei der Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2** bevorzugt gebildete Carbenoid **2** sogleich mit  $\text{CuCl}_2$  umgesetzt. Bei 'thermodynamischer Kontrolle' (B) wird **1** zunächst bei  $-95^\circ$  mit BuLi umgesetzt, sodann **2** zur *cis/trans*-Äquilibrierung 1 h bei  $-95^\circ$  gerührt und erst dann  $\text{CuCl}_2$  zugegeben.

<sup>18)</sup> Kapillarsäule SE-54, Länge 20 m, Anfangstemp.  $100^\circ$ , Endtemp.  $250^\circ$ , Steigungsrage  $3^\circ/\text{min}$ .

phie und fraktionierte Kristallisation isolieren. Seine Konstitution folgt aus den MS- und NMR-Daten; dagegen lässt sich damit seine Konfiguration nicht sicher festlegen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5e** zeigt das typische  $AMX$ -System der Dreiring-H-Atome bei 2,8 ( $X$ ), 1,6 ( $M$ ) und 1,45 ppm ( $A$ ) mit  $J(A,X) = 9,9$ ,  $J(M,X) = 7,4$  und  $J(A,M) = 7,7$  Hz. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum absorbieren die Dreiring-C-Atome bei 43,5 (C(1)/C(1')), 34,9 C(2)/C(2') und 23,1 ppm (C(3)/C(3')); im Vergleich zu **5b** liegen C(2)/C(2') und C(3)/C(3') praktisch unverändert, wären C(1)/(C1') beim Ersatz von Cl (**5b**) durch Br (**5e**) die erwartete Hochfeld-Verschiebung um ca. 8 ppm erfährt. Schliesslich ergibt sich aus dem Molekel-Ion des Massenspektrums, dass **5e** zwei Br-Atome enthält.

3.2. Röntgen-Strukturanalyse des kristallinen Hauptisomers von **5e**. Experimentelles. Für die Röntgen-Strukturanalyse wurde ein Kristallbruchstück von ca.  $0,15 \times 0,27 \times 0,30$  mm verwendet. Röntgen-Aufnahmen mit einer Weissenberg-Kamera und  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung dienten zur Festlegung des Kristallsystems und der Raumgruppe. Die Bestimmung der Gitterparameter und die Intensitätsmessung der Reflexe wurde mit einem Nonius-CAD-4-Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Zellparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet, unter Berücksichtigung von 24 Reflexen im Bereich  $7^\circ < 2\theta < 16^\circ$ . Anschliessend wurden die Intensitäten von allen Reflexen im Bereich  $1^\circ < 2\theta < 52^\circ$  gemessen. Eine Orientierungskontrolle erfolgte jeweils nach 200 gemessenen Reflexen, und die Intensität des (112) Reflexes wurde alle 3,3 h überprüft. Während der gesamten Messdauer wurde keine Verminderung der Intensität festgestellt. Insgesamt wurden 3126 Reflexe gemessen, davon 2387 unabhängige, von welchen 885 als nichtbeobachtet vermerkt wurden. Es wurden Lorentz- und Polarisationskorrekturen der Intensitäten durchgeführt.

Die Kristallstruktur des Hauptisomers von **5e** konnte nach der Schweratommethode bestimmt werden. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit isotropen Temp.-Faktoren verfeinert.

Tab. 3. Kristalldaten des Hauptisomers von **5e**

Formel	$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{Br}_2$	Kristallsystem	orthorhombisch
Formelgewicht	392,0	Raumgruppe	$Pca2_1$
Dichte (ber.)	$1,62 \text{ g cm}^{-3}$	Gitterparameter	$a = 15,06$ (6) Å
Zellvolumen	$1605,4 \text{ Å}^3$		$b = 6,04$ (4) Å
$Z^a$ )	4		$c = 16,65$ (5) Å
$\mu$ ( $\text{MoK}_\alpha$ )	$49,9 \text{ cm}^{-1}$		

<sup>a</sup>) Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Tab. 4. Wichtigste Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Diederwinkel [°] mit Standardabweichungen des Hauptisomers von **5e**. Numerierung gemäss Fig. 3.

Bindung	Bindungslänge	Bindungen	Bindungs- bzw. Diederwinkel
C(1)–C(1')	1,489 (34)	C(1')–C(1)–Br(1)	112,5 (1,7)
C(1)–Br(1)	1,958 (23)	C(1')–C(1)–C(2)	125,2 (1,7)
C(1)–C(2)	1,517 (37)	C(1')–C(1)–C(3)	125,9 (2,0)
C(1)–C(3)	1,555 (35)	C(2)–C(1)–Br(1)	112,0 (1,6)
C(2)–C(3)	1,486 (37)	C(2)–C(1)–C(3)	57,9 (1,6)
C(2)–C(4)	1,500 (35)	C(3)–C(1)–Br(1)	112,8 (1,1)
C(4)–C(5)	1,402 (37)	C(1)–C(2)–C(3)	62,4 (2,0)
C(4)–C(9)	1,369 (40)	C(1)–C(2)–C(4)	119,4 (1,9)
C(5)–C(6)	1,427 (43)	C(3)–C(2)–C(4)	121,8 (2,7)
C(6)–C(7)	1,422 (49)	C(1)–C(3)–C(2)	59,8 (2,2)
C(7)–C(8)	1,421 (54)	C(2)–C(4)–C(5)	122,0 (1,9)
C(8)–C(9)	1,487 (53)	C(2)–C(4)–C(9)	115,0 (3,0)
		Br(1)–C(1)–C(1')–Br(1')	71,6

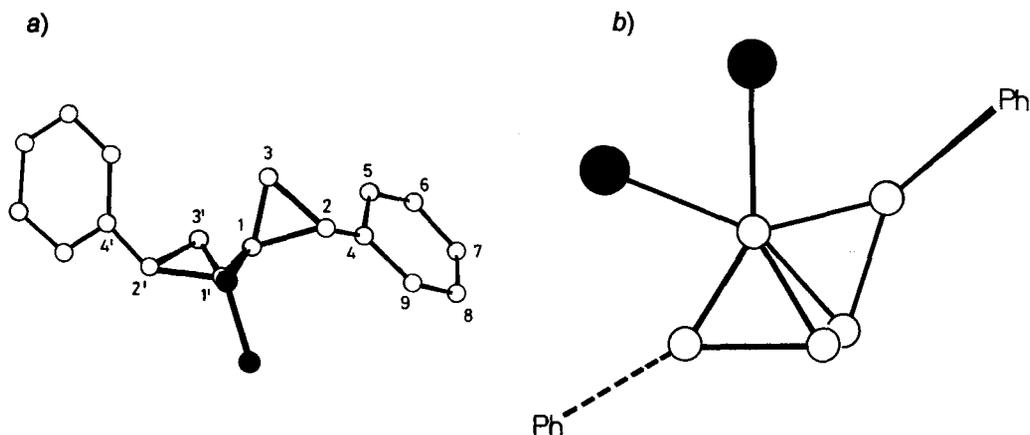


Fig. 3. a) Molekülstruktur des Hauptisomers von **5e**. b) Newman-Projektion bezüglich der (C(1)–C(1'))-Bindung. Numerierung willkürlich.

Wegen der Br-Atome konnten die Positionen der H-Atome nicht bestimmt werden. Für die 931 beobachteten Reflexe betrug der Gütefaktor  $R = 0,10$ . Alle Berechnungen wurden mit dem Programmsystem KRIPROG durchgeführt [20].

3.3. *Diskussion*. Die Daten der Molekülstruktur des Hauptisomers von **5e** (Tab. 3, 4; Fig. 3) zeigen, dass es sich um ein Enantiomerenpaar mit (*S,S,S,S*)- bzw. (*R,R,R,R*)-Konfiguration handelt. Verglichen mit Bi(cyclopropylidenen) **6**, bei welchen die Bindungen C(2)–C(3) bzw. C(2')–C(3') mit *ca.* 1,54 Å deutlich länger sind als die andern C,C-Bindungen der Dreiringe mit *ca.* 1,48 Å [1], sind die entsprechenden Bindungen des Hauptisomers von **5e** mit 1,49 Å kürzer und die Gegenwinkel C(2)–C(1)–C(3) mit 57,9° im erwarteten Bereich. Dafür ist die Bindung C(1)–C(3) mit 1,56 Å relativ lang und deren Gegenwinkel C(1)–C(2)–C(3) mit 62,4° recht gross. Aus Fig. 3 geht hervor, dass im Kristall von **5e** keine Konformation mit antiperiplanarer Anordnung der Br-Atome eingenommen wird, bei welcher bereits mit einer sterischen Wechselwirkung der Ph-Ringe zu rechnen wäre. Die Br-Atome liegen gestaffelt vor, und der Diederwinkel Br–C(1)–C(1')–Br beträgt 71,6°. Diese Konformation erlaubt einen maximalen Abstand der Ph-Ringe (Fig. 5b), was offensichtlich wichtiger ist als eine sterische Wechselwirkung zwischen (C–H)-Bindungen der beiden Dreiring-CH<sub>2</sub>-Gruppen<sup>19</sup>).

Kraftfeldrechnungen zeigen [19]<sup>16</sup>), dass die energetisch günstigste Konformation des Hauptisomers von **5e** im Gaszustand überraschend gut mit der im Kristall vorliegenden Konformation (vgl. Fig. 3) übereinstimmt: Verglichen mit –71° im Kristall beträgt der berechnete Diederwinkel Br–C(1)–C(1')–Br –67,3°, womit die beiden Dreiring-CH<sub>2</sub>-Gruppen in der Newman-Projektion fast ekliptisch angeordnet sind. Wird der (Br–C(1)–C(1')–Br)-Diederwinkel in Inkrementen von 10° variiert und die Energie der

<sup>19</sup>) Nach Modellbetrachtungen ist diese sterische Wechselwirkung überraschend klein. Dies geht auch aus Kraftfeldrechnungen für das Hauptisomer von **5e** hervor, welche für die energetisch günstigste Konformation eine annähernde ekliptische Anordnung der zwei CH<sub>2</sub>-Gruppen voraussagen.

entsprechenden Konformation minimalisiert, so ergibt sich, dass die lokalen Minima anderer denkbarer Konformationen um mindestens 5 kcal/mol höher liegen als das Minimum der günstigsten Konformation.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekte 20.31217.91 und 20.37336.93) für die Unterstützung eines Teils der Arbeit sowie Herrn Dr. *Peter Bönzli* für die Kraftfeldrechnungen.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* Alle Reaktionen wurden in abs. Solventien und mit abs. Reagenzien in ausgeheizten Rundkolben mit Inertgas-Überleitung, Septum, Magnetrührer (und evtl. Tieftemp.-Thermometer) unter N<sub>2</sub> oder Ar durchgeführt. Ausführlichere Angaben sowie detaillierte spektroskopische Daten und Abb. der Spektren vgl. [2] (**5a**), [3] (**5b–d**) und [4] (**5e**). GC-Messungen: *Hewlett-Packard 5790* mit Integrator *HP 3390*, Säulenlänge 20 m, stationäre Phase *SE 54*, Anfangstemp. 100°, Endtemp. 250°, Steigerungsrate 3° oder 5°/min, FID-Detektor. Säulenchromatographie: Chromatographie-Gel *C 560* (60 µm, *Chemische Fabrik Uetikon*) sowie 'flash'-Kieselgel (30–60 µm, *J. T. Baker 70241*); bei tiefsiedenden Solventien wie Et<sub>2</sub>O, Pentan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde eine doppelwandige Säule mit Wasserkühlung verwendet. UV: *Perkin-Elmer 554*. IR: *Perkin-Elmer 399B*. NMR: *Bruker-AM-400*, *Bruker-AC-300* und *Varian-EM-360L*. MS: *Varian-Mat CH 7A*. GC/MS: *Varian-Mat 445*.

*1,1'-Dichloro-2,2'-bis(phenylthio)-1,1'-bi(cyclopropyl)* (**5a**)<sup>20</sup>. Eine Lsg. von 1,5 g (5,7 mmol) 1-Bromo-1-chloro-2-(phenylthio)cyclopropan (**1a**) [21] in 40 ml THF und 10 ml Et<sub>2</sub>O wird bei –110° zunächst in einem Guss mit 765 mg (5,7 mmol) CuCl<sub>2</sub><sup>21</sup>, sodann tropfenweise (0,4 ml/min) mit 3,87 ml (5,98 mmol) 1,55M BuLi in Hexan versetzt. Man rührt 1,5 h bei –110°, lässt innert ca. 20 min auf RT. erwärmen und giesst das Gemisch zu 100 ml Et<sub>2</sub>O und ca. 40 ml H<sub>2</sub>O. Nach dem Ansäuern mit wenigen ml 2N HCl wird ausgeschüttelt und mit H<sub>2</sub>O (2 × 40 ml) neutral gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und bei 45°/15 Torr eingedampft. GC (*Fig. 1*): nebst Produkten unbekannter Struktur, **6a**<sup>20</sup> (ca. 11,5%) und **5a** (ca. 17%). Das Gemisch wird 'flash'-chromatographiert (Silicagel, Hexan/Et<sub>2</sub>O 125:1) und die Zone mit R<sub>f</sub> 0,24 2mal aus Hexan umkristallisiert (RT. → –30°): 60 mg (5,7%) farblose Nadeln des Hauptisomers von **5a**. Hauptisomer von **5a**<sup>22</sup>: IR (KBr): 2992m, 1580s, 1480s, 1440s, 1290m, 1263m, 1210m, 1160m, 1118m, 1090s, 1073m, 1061m, 1042m, 1025s, 865m, 805m, 745s, 694s, 665m, 475m. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,5–7,2 (mehrere m, 10 H); 2,73 ('dd', X von AMX, J = 10,3, 7,3, 2 H); 1,52 ('dd', M von AMX, J = 10,3, 7,4, 2 H); 1,29 ('t', A von AMX, J = 7,35, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 135,3 (s); 129,3 (d); 128,9 (d); 126,7 (d); 55,9 (s); 29,9 (d); 23,6 (t). MS: 370/368/366 (4/16/22, M<sup>+</sup>), 333 (61), 332 (30), 331 (100), 259 (66), 257 (77), 245 (25), 243 (49), 149 (28), 147 (47), 135 (37), 123 (80), 111 (65), 110 (70), 109 (50), 77 (34).

*1,1'-Dichloro-2,2'-diphenyl-1,1'-bi(cyclopropyl)* (**5b**)<sup>22</sup>. Eine Lsg. von 0,60 g (2,6 mmol) 1-Bromo-1-chloro-2-phenylcyclopropan (**1b**) [21]<sup>23</sup> in 10 ml THF, 1 ml Et<sub>2</sub>O und 1 ml Pentan wird bei –110° tropfenweise mit 1,5 ml (2,3 mmol) 1,55M BuLi in Hexan versetzt. Man rührt 1 h bei –110°, gibt in einem Guss 0,31 g (2,3 mmol) CuCl<sub>2</sub><sup>21</sup> zu, rührt nochmals 1 h bei –110° und lässt innert ca. 1 h auf RT. erwärmen. Das Gemisch wird mit 20 ml H<sub>2</sub>O versetzt und mit Et<sub>2</sub>O (2 × 25 ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit wenig H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und eingedampft. GC: nebst anderen Produkten, **5b** (ca. 20%) und **6b** (30%). Das Gemisch wird aus wenig CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan 1:1 umkristallisiert (RT. → –30°): 40 mg (10%) farblose Kristalle des Hauptisomers von **5b**. Hauptisomer von **5b**<sup>22</sup>: Schmp. 193–195°. IR (CHCl<sub>3</sub>/CS<sub>2</sub>): 3060w, 3010w, 1605m, 1500s, 1455m, 1130m, 1100m, 1080m, 1050m, 1030m, 910m, 830m, 700s. <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,25–7,35 (m, 10 H), 2,65 ('dd', X von AMX, <sup>3</sup>J = 10,05, 7,45, 2 H); 1,4 ('dd', M von AMX, <sup>3</sup>J = 7,45, <sup>2</sup>J = 7,45, 2 H); 1,25 ('dd', A von AMX, <sup>3</sup>J = 10,05, <sup>2</sup>J = 7,45, 2 H). <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 134,6 (s); 129,6 (d); 128,0 (d); 127,1 (d); 51,4 (s); 33,3 (d); 21,9 (t). MS: 302/04/06 (8/5/1, M<sup>+</sup>), 211/13 (100/61), 180 (51), 175/77 (84/31), 141 (22), 128 (21), 115 (34), 91 (88).

<sup>20</sup>) Synthese und spektroskopische Daten der Bi(cyclopropylidene) **6a–e** s. [1].

<sup>21</sup>) Trocknung von CuCl<sub>2</sub>: CuCl<sub>2</sub> (wasserfrei; *Fluka*) wird in einem kleinen Rundkolben bei 10<sup>–3</sup> Torr 1 h auf ca. 80° erhitzt.

<sup>22</sup>) Nur wichtige IR-Banden und MS-Pike.

<sup>23</sup>) Das nach [21] hergestellte Cyclopropan **1b** enthält laut <sup>1</sup>H-NMR 10–20% 1,1-Dibromo-2-phenylcyclopropan.

*1,1'-Dichloro-2,2,2',2'-tetraphenyl-1,1'-bi(cyclopropyl)* (**5c**). Aus *1,1-Dichloro-2,2-diphenylcyclopropan*: Zu 0,80 g (3,5 mmol) *1,1-Dichloro-2,2-diphenylcyclopropan* in 10 ml THF bei  $-95^{\circ}$  tropft man langsam 1,95 ml (3,05 mmol) 1,58M BuLi in Hexan, rührt 1 h bei  $-95^{\circ}$ , fügt 0,41 g (3,05 mmol)  $\text{CuCl}_2^{21}$  hinzu und lässt 90 min auf RT. erwärmen. Das Gemisch wird mit 20 ml 1N HCl versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 30$  ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft (Produkt schäumt). Das Rohprodukt wird chromatographiert (Silicagel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  2,5:100) und die Zone mit  $R_f$  0,20 eluiert und eingedampft: 0,37 g (53%) *meso/rac-5c*. Zur Isomerentrennung wird aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  1:2 umkristallisiert ( $40^{\circ} \rightarrow \text{RT.}$ ): 95 mg (14%) farblose Kristalle von *meso-5c* mit Schmp.  $181^{\circ}$ . Die Mutterlauge wird eingeeengt und 7 Tage aus wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  1:1 kristallisiert ( $40^{\circ} \rightarrow -30^{\circ}$ ): 65 mg (9%) farblose Kristalle von *rac-5c* mit Schmp.  $168-170^{\circ}$ .

Aus *1-Bromo-1-chloro-2,2-diphenylcyclopropan* (**1c**): In analoger Weise werden 0,43 g (1,40 mmol) **1c** in 6 ml THF mit 0,9 ml (1,40 mmol) 1,58M BuLi in Hexan und 0,17 g (1,25 mmol)  $\text{CuCl}_2$  umgesetzt und chromatographiert: 0,457 g (71%) *meso/rac-5c*.

Daten von *meso-5c*<sup>22</sup>): IR ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3060m, 3010m, 1600m, 1495s, 1450s, 1010m, 705s.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,2–7,3 (m, 20 H); 1,85 ('d', A von AB,  $^2J = 7,0$ , 2 H); 1,70 ('d', B von AB,  $^2J = 7,0$ , 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 143,4 (s); 138,6 (s); 130,6 (d); 129,7 (d); 128,1 (d); 128,0 (d); 127,4 (d); 126,6 (d); 59,5 (s); 47,2 (s); 28,7 (t). MS: 454/56 (2/1,  $M^+$ ), 287/89/91 (7/5/5), 167 (100), 91 (9).

Daten von *rac-5c*<sup>22</sup>): IR ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3060w, 3010w, 1600m, 1495s, 1450s, 1010m, 770m, 750m, 705s.  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,1–7,8 (m, 20 H); 1,48 ('d', A von AB,  $J = 7,5$ , 2 H); 1,30 ('d', B von AB,  $^2J = 7,5$ , 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (25,2 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 142,2 (s); 140,9 (s); 129,5 (d); 129,3 (d); 128,3 (d); 128,2 (d); 126,9 (d); 126,7 (d); 56,8 (s); 44,1 (s); 28,4 (t). MS: 454/56 (< 1,  $M^+$ ), 289 (9), 287 (14), 167 (100), 152 (5), 91 (3).

*1,1'-Dichloro-2,2,2',2',3,3,3',3'-octamethyl-1,1'-bi(cyclopropyl)* (**5d**)<sup>22</sup>). Wie für **5b** beschrieben, mit 1,50 g (7,1 mmol) *1-Bromo-1-chloro-2,2,3,3-tetramethylcyclopropan* (**1d**), 15 ml THF, 1,5 ml  $\text{Et}_2\text{O}$ , 15 ml Pentan, 4,5 ml (7,1 mmol) 1,58M BuLi in Hexan und 0,95 g (7,1 mmol)  $\text{CuCl}_2^{21}$ . Aufarbeiten mit 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 25$  ml). Das Rohprodukt wird im Kugelrohr destilliert und die bei  $80^{\circ}/1$  Torr übergehende Fraktion aus  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$  1:1 umkristallisiert (RT.  $\rightarrow -30^{\circ}$ ): 0,27 g (29%) farblose Nadeln von **5d**. Schmp.  $86-87^{\circ}$ . IR ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 2990s, 2920s, 2880s, 1460s, 1380s, 1115m, 1030m, 1010m, 870m, 775m, 730m.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,15–1,25 (3s, 24 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 73,6 (s); 33,5 (s); 28,8 (s); 24,0 (q); 22,5 (q); 21,2 (q); 19,4 (q). MS: 262 (1,  $M^+$ ), 227 (7), 185 (15), 170 (27), 150 (11), 135 (32), 57 (100), 41 (15).

*1,1'-Dibromo-2,2'-diphenyl-1,1'-bi(cyclopropyl)* (**5e**)<sup>22</sup>). Zu 1 g (3,65 mmol) *1,1-Dibromo-2-phenylcyclopropan* (**1e**) [22] und 490 mg (3,65 mmol)  $\text{CuCl}_2^{21}$  in 12,5 ml THF unter  $\text{N}_2$  bei  $-95^{\circ}$  werden sehr langsam 2,3 ml (23,65 mmol) 1,6M BuLi in Hexan getropft. Das Gemisch wird 90 min bei  $-95^{\circ}$  gerührt, dann auf RT. erwärmt, mit 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, mit 2N HCl neutralisiert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $3 \times 30$  ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Rohprodukt wird sodann 'flash'-chromatographiert (30 g Silicagel, Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  100:1) und die Zone mit  $R_f$  0,2 eingedampft: 147 mg (20,5%) farblose Kristalle von **5e**. Zur Isomerentrennung wird aus Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$  1:1 umkristallisiert: 90 mg (12%) farblose Nadeln des Hauptisomers von **5e**. Schmp.  $188^{\circ}$ <sup>23</sup>). IR ( $\text{CHCl}_3/\text{CS}_2$ ): 3020m, 1605m, 1500s, 1455s, 1260m, 1205s, 1130m, 1110s, 1085s, 1050s, 1030m, 910w.  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,25–7,4 (m, 10 H); 2,8 ('dd', X von AMX,  $^3J = 9,9$ , 7,4, 2 H); 1,6 ('dd', M von AMX,  $^3J = 7,3$ ,  $^2J = 7,7$ , 2 H); 1,45 ('dd', A von AMX,  $^3J = 9,9$ ,  $^2J = 7,7$ , 2 H).  $^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 134,2 (s); 129,7 (d); 127,9 (d); 127,1 (d); 43,5 (s); 34,9 (d); 23,1 (t). MS: 390/392/394 (0,1/0,2/0,1  $M^+$ ), 299/301/303 (8(16)/8), 231 (14), 220/222 (39/39), 215 (14), 180 (28), 141 (60), 128 (18), 115 (33), 91 (100), 77 (22).

Einfluss der  $\text{CuCl}_2$ -Konzentration auf die Ausbeuten an **5e** und **6b**<sup>20</sup>) (Tab. 1). Eine Lsg. von 200 mg (0,73 mmol) **1e** in 2,5 ml abs. THF wird mit 0, 10 oder 100 mg  $\text{CuCl}_2^{21}$  versetzt, unter  $\text{N}_2$  auf  $-95^{\circ}$  gekühlt und innerhalb von 20 min mit 0,46 ml (0,73 mmol) 1,6M BuLi in Hexan versetzt. Nach 1 h Rühren bei  $-95^{\circ}$  lässt man im Kühlbad 1 h auf RT. erwärmen. Das Gemisch wird mit 10 ml 1N HCl versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $2 \times 20$  ml) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und eingedampft. Das Rohprodukt wird mittels GC/MS untersucht. Resultate: Tab. 1.

Einfluss der Reaktionszeit auf die Ausbeuten von **5e** und **6b**<sup>20</sup>) (Tab. 2). Ein Gemisch von 200 mg (0,73 mmol) **1e**, 100 mg (1 mol-equiv. bez. **1e**)  $\text{CuCl}_2^{21}$  und 2,5 ml abs. THF wird bei  $-95^{\circ}$  innerhalb von 10 min mit 0,46 ml (0,73 mmol) 1,6M BuLi in Hexan versetzt und bei  $-95^{\circ}$  10, 30, 60 oder 90 min gerührt. Sodann wird das Kühlbad entfernt und rasch auf RT. erwärmt. Das Gemisch wird wie oben beschrieben aufgearbeitet und untersucht. Resultate: Tab. 2.

<sup>23</sup>) Resultate der Röntgen-Strukturanalyse des Hauptisomers von **5e** vgl. Fig. 3 sowie Tab. 3 und 4.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] T. Loosli, M. Borer, I. Kulakowska, A. Minger, M. Neuenschwander, P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1144.
- [2] M. Borer, Diplomarbeit, Universität Bern, 1991.
- [3] T. Loosli, Dissertation, Universität Bern, 1992.
- [4] A. Minger, Diplomarbeit, Universität Bern, 1992.
- [5] G. Boche, H. M. Walborsky, 'Cyclopropane Derived Reactive Intermediates', Updates from 'The Chemistry of Functional Groups', Eds. S. Patai und Z. Rapoport, John Wiley, Chichester, 1990.
- [6] G. Köbrich, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 557; *ibid. Int. Ed.* **1974**, *11*, 473.
- [7] K. Kitatani, T. Hijama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 949; K. Kitatani, T. Hijama, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 3288; T. Hijama, A. Kanakura, H. Yamamoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *33*, 3047.
- [8] D. Seyferth, R. L. Lambert, *Organomet. Chem.* **1973**, *55*, C53; D. Seyferth, R. L. Lambert, M. Massol, *ibid.* **1975**, *88*, 255.
- [9] A. Schmidt, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2561; M. Brown, R. Dammann, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2368.
- [10] L. Skatteböl, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 167; *Acta Chem. Scand.* **1963**, *17*, 1689.
- [11] A. Escher, M. Neuenschwander, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 983; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 973; *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 45.
- [12] W. R. Moore, R. D. Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3148.
- [13] K. G. Taylor, J. Chaney, J. C. Deck, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4163.
- [14] G. Pilidis, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 2151.
- [15] R. Neidlein, V. Poignée, W. Kramer, C. Glück, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 735.
- [16] G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 4327.
- [17] A. Schmidt, G. Köbrich, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1253.
- [18] M. Borer, T. Loosli, M. Neuenschwander, *Chimia* **1991**, *45*, 382.
- [19] N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8127.
- [20] P. Engel, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, *34/S*, 348.
- [21] M. Fedorynski, *Synthesis* **1977**, 783.
- [22] W. von E. Doering, Wm. A. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5274.